



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 3/33, 3/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/23515</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1993 (25.11.93)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01149</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 1993 (11.05.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 16 363.3 18. Mai 1992 (18.05.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Straße 30, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). ERPENBACH, Siglinde [DE/DE]; Neusser Straße 20, D-4005 Meerbusch 1 (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-5657 Haan (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstraße 29, D-4010 Hilden (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01149</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 1993 (11.05.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 16 363.3 18. Mai 1992 (18.05.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Straße 30, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). ERPENBACH, Siglinde [DE/DE]; Neusser Straße 20, D-4005 Meerbusch 1 (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-5657 Haan (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstraße 29, D-4010 Hilden (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01149</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 1993 (11.05.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 16 363.3 18. Mai 1992 (18.05.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Straße 30, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). ERPENBACH, Siglinde [DE/DE]; Neusser Straße 20, D-4005 Meerbusch 1 (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-5657 Haan (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstraße 29, D-4010 Hilden (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: PROCESS FOR STABILIZING THE COLOUR OF SURFACTANTS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR FARBSTABILISIERUNG VON TENSIDEN</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> $\begin{array}{c} R^1 \quad R^3 \\ \quad \\ HOOC-(CH_2)_n-CH-N-CH-(CH_2)_m-R^4 \\ \\ R^2 \end{array} \quad (I)$ </div>				
<p>(57) Abstract</p> <p>Surfactants may be stabilized against discolouring by adding thereto an inhibitor having the formula (I), in which R¹ and R³ represent independently from each other hydrogen or a carboxyl group; R² stands for hydrogen or a CH₂COOH group; R⁴ stands for a carboxyl, hydroxyl, CH(OH)COOH or (CHOH)₃H group and n and m are 0 or 1 independently from each other.</p>				
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Tenside lassen sich gegen Verfärbungen stabilisieren, indem man ihnen einen Inhibitor der Formel (I) zusetzt, in der R¹ und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe, R² für Wasserstoff oder eine CH₂COOH-Gruppe, R⁴ für eine Carboxyl-, Hydroxyl-, CH(OH)COOH- oder (CHOH)₃H-Gruppe sowie n und m unabhängig für 0 oder 1 steht.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CC	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verfahren zur Farbstabilisierung von Tensiden

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Farbstabilisierung von Tensiden, bei dem man ihnen ausgesuchte Inhibitoren zusetzt.

Stand der Technik

Tenside, wie beispielsweise Fettalkoholethersulfate dienen u.a. zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten der Haar- und Körperpflege. Kommen diese Produkte als Rohstoffe in den Handel, werden sie vor einer weiteren Verwendung üblicherweise durch Zusatz von Alkalien auf einen pH-Wert von 7 bis 9 eingestellt. Als Folge der Herstellungsverfahren, z. B. der Sulfierung mit Chlorsulfonsäure, die stets Spuren von Eisen enthält, sowie durch Kontamination während Transport und Lagerung, weisen derartige Tenside stets einen geringen Gehalt an Eisenionen auf. Da diese als Antioxidationspromotoren wirken, führt eine Eisenbelastung zur Bildung unerwünschter und häufig farbverursachender Oxidationsprodukte. Bei höheren pH-Werten kann es ferner zu einer fein-kolloidalen Ausfällung von Eisen-(III)-

- 2 -

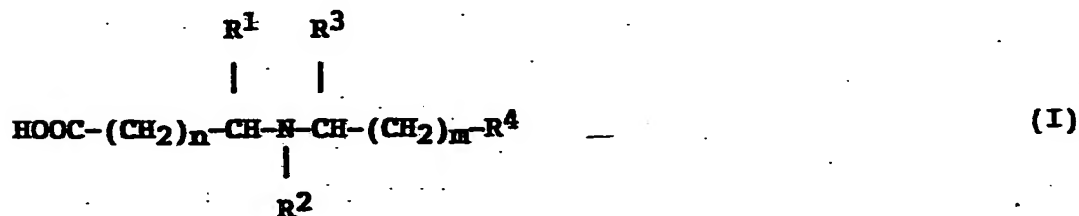
hydroxid kommen, die eine Weiterverarbeitung der Tenside hin zu Endformulierungen erschwert, wenn nicht gar unmöglich macht.

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gemangelt, Tenside gegenüber Verfärbungen zu stabilisieren. Es hat sich jedoch erwiesen, daß übliche Komplexierungs- bzw. Chelatierungsmittel für Eisenionen nicht den gewünschten Erfolg zeigen. Als einen potentiell wirksamen Inhibitor wurde zwar Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gefunden, infolge der nicht zufriedenstellenden biologischen Endabbaubarkeit kommt der Einsatz dieses Stoffes jedoch nur eingeschränkt in Betracht.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neue Stabilisatoren für Tenside zu entwickeln, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung von Tensiden, bei dem man ihnen Inhibitoren der Formel (I) zusetzt,



- 3 -

in der

- R^1 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe,
 R^2 für Wasserstoff oder eine CH_2COOH -Gruppe,
 R^4 für eine Carboxyl-, Hydroxyl-, $\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ - oder $(\text{CHOH})_5\text{H}$ -Gruppe sowie
 n und m unabhängig für 0 oder 1

steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß schon der Zusatz kleiner Mengen der genannten Inhibitoren anionische, nicht-ionische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside zuverlässig und dauerhaft gegenüber Verfärbungen stabilisiert. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß einzusetzenden Inhibitoren besteht dabei in ihrer ausgezeichneten biologischen Endabbaubarkeit.

Als Tenside kommen wäßrige, anionische, nichtionische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside in Betracht, die in Form von Lösungen oder Pasten vorliegen können.

Typische Beispiele anionischer Tenside, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens stabilisiert werden können, sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Sulfosuccinate,

Sulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucosidsulfate und Alkyl(ether)phosphate.

Beispiele für nichtionische Tenside, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden können, sind Fettalkoholethoxylate, Polyolfettsäureester, Alkyloligoglycoside, Sorbitanester und Polysorbate, während als amphotere bzw. zwitterionische Tenside beispielsweise Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine in Betracht kommen.

Bei allen genannten Tensiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie hergestellt werden können. In diesem Zusammenhang sei auf entsprechende Übersichtsarbeiten, beispielsweise J. Falbe (ed) "Surfactants in consumer products", Springer Verlag, 1987, S.54. - 124 oder J. Falbe (ed) "Katalysatoren, Tenside, Schmiermittel", Thieme Verlag, 1978, S.126-149 verwiesen.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich die Stabilisierung von wäßrigen Alkylsulfaten bzw. Fettalkoholethersulfaten als besonders wirksam erwiesen. Die Tenside können dabei einen Feststoffgehalt von 5 bis 85, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Produkte - aufweisen.

Typische Beispiele für Inhibitoren, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Stabilisierung von Tensiden in Betracht kommen, sind N-(Carboxymethyl)aminobernsteinsäure, N-(1,2-Dicarboxyethyl)asparaginsäure, Nitrilodiessigsäure-3-propionsäure, Glucamin-N,N-diessigsäure, Hydroxyethyliminodi-

H 0204/0205

- 5 -

essigsäure sowie insbesondere N-(1,2-Dicarboxyethyl)glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)asparaginsäure, Isoserin-N,N-diessigsäure und Nitrilotriessigsäure.

Bei den Inhibitoren der Formel (I) handelt es sich ebenfalls um bekannte Stoffe, die nach einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhältlich sind. So kann beispielsweise N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)asparaginsäure durch Ringöffnung von Epoxybernsteinsäure mit Asparaginsäure oder Nitrilodiessigsäure-3-propionsäure durch Umsetzung von Iminodiessigsäure mit Acrylsäure hergestellt werden [DE-A-40 24 552, Henkel]. Zur Herstellung von N-(Carboxymethyl)aminobernsteinsäure sei auf die Offenlegungsschrift DE-A-22 20 295 (Unilever), zur Herstellung von N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin auf die Offenlegungsschrift DE-A-22 41 134 (Hoechst) verwiesen.

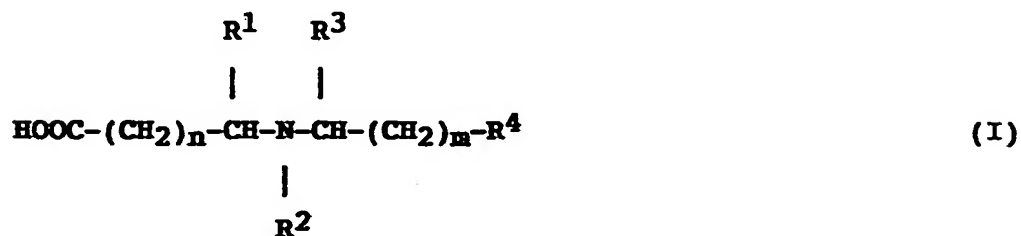
Die Inhibitoren können den Tensiden in Mengen von 10 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 500 ppm - bezogen auf den Feststoffgehalt der Produkte - zugesetzt werden. Des weiteren hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Tenside auf einen pH-Wert von 7 bis 11, vorzugsweise 7,5 bis 9 einzustellen.

...

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Tenside sind gegen Verfärbung stabilisiert und eignen sich zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

BeispieleI) Erfindungsgemäße Inhibitoren

- 1) N-(Carboxymethyl)aminobernsteinsäure
- 2) N-(1,2-Dicarboxyethyl)-asparaginsäure
- 3) N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin
- 4) N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure
- 5) Nitrilodiessigsäure-3-propionsäure
- 6) Isoserin-N,N-diessigsäure
- 7) Glucamin-N,N-diessigsäure
- 8) Hydroxyethyliminodiessigsäure
- 9) Nitrilotriessigsäure (NTA)

Die Struktur der Inhibitoren ergibt sich aus der Zusammenstellung in Tab.1.

II) Vergleichssubstanz

- A) Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)

Tab.1: Eingesetzte Inhibitoren nach Formel (I)

Nr.	n	m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	0	1	H	H	COOH	COOH
2	1	1	COOH	H	COOH	COOH
3	0	0	H	H	COOH	CH(OH)COOH
4	1	0	COOH	H	COOH	CH(OH)COOH
5	1	0	H	CH ₂ COOH	H	COOH
6	0	0	H	CH ₂ COOH	H	CH(OH)COOH
7	0	1	H	CH ₂ COOH	H	(CHOH) ₅ H
8	0	1	H	CH ₂ COOH	H	OH
9	0	0	H	CH ₂ COOH	H	COOH

III) Anwendungstechnische Beispiele

Beispiele 1 bis 9, Vergleichsbeispiele V 1 und V2

Ein handelsübliches C_{12/14}-Kokosfettalkohol-2EO-ethersulfat-Na-Salz (Texapon^(R)N, 26,5 gew.-%ig in Wasser, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG) wurde mit einem Gehalt an 10 ppm Eisen (in Form von Eisen-(III)-chlorid) sowie gegebenenfalls 150 ppm Inhibitor - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Produkte - versetzt. Die Muster wurden in durchsichtigen Flaschen bei Tageslicht und pH = 7 bis 7,5 über einen Zeitraum von 3 Monaten gelagert. Nach Abschluß der Lagerversuche wurden die Farbzahlen der Testprodukte mit Hilfe eines Lovibond-Tintometers bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab.2 zusammengefaßt:

Tab.2: Inhibierungsgrad der Eisenverfärbung

Bsp.	Inhibitor	Lovibond Farbzahl (gelb)
1	1	0,5
2	2	0,4
3	3	0,1
4	4	0,1
5	5	0,4
6	6	0,1
7	7	0,2
8	8	0,4
9	9	0,1
V1	ohne	1,0
V2	A	0,1

Beispiele 10 bis 16; Vergleichsbeispiele V3 bis V5

Das aus den Beispielen 1 bis 9 bekannte Ethersulfat wurde mit 40 ppm Eisen und 150 ppm Inhibitor - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Produkte - dotiert und über einen Zeitraum von 21 d bei pH-Werten im Bereich von 8 bis 11 wie zuvor beschrieben gelagert. Die Farbzahlen sind Tab.3 zu entnehmen.

Tab.3: Inhibierungsgrad der Eisenverfärbung (II)

Bsp.	Inhibitor	pH-Bereich	Lovibond-Farbzahl (gelb)
10	3	8,0- 8,5	1,1

III) Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit der untersuchten Inhibitoren wurde gemäß "OECD Screeningtest" (MOST) bzw. "Geschlossenen Flaschentest" (GF) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab.4 zusammengefaßt:

Tab. 4: Biologische Abbaubarkeit

Bsp.	Inhibitor	Biologische Abbaubarkeit	
		MOST (% DOC)	GF (BSB ₃₀ /CSB)
17	1	-	88
18	2	-	91
19	3	98	97
20	4	89	66
21	5	99	-
22	6	> 80	65
23	7	-	52
24	8	-	100
25	9	86	75
V6	A	-	3

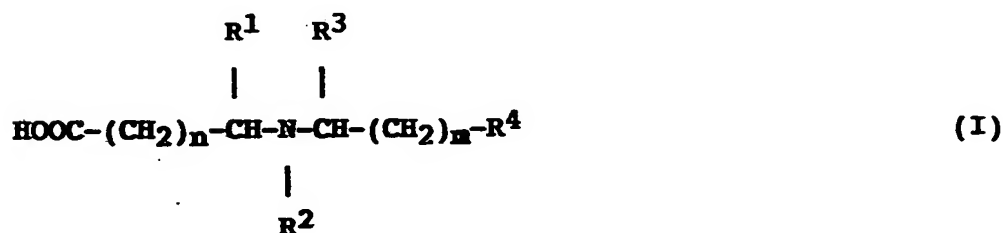
Legende: - = nicht bestimmt

DOC = demand oxygen carbon

BSB₃₀/CSB = Quotient aus "Biologischem Sauerstoffbedarf" und "Chemischem Sauerstoffbedarf" über den Meßzeitraum 30 d.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Farbstabilisierung von Tensiden, bei dem man ihnen mindestens einen Farbinhibitor der Formel (I) zusetzt,



in der

R^1 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe,

R^2 für Wasserstoff oder eine CH_2COOH -Gruppe,

R^4 für eine Carboxyl-, Hydroxyl-, $\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ - oder $(\text{CHOH})_5\text{H}$ -Gruppe sowie

n und m unabhängig für 0 oder 1

steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anionische Tenside stabilisiert, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten, Olefinsulfaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, α -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Alkylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid-(ether)sulfaten, Fettsäureamid-(ether)sulfaten, Sulfo-succinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden,

Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglycosidsulfaten und Alkyl(ether)-phosphaten gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nichtionische Tenside stabilisiert, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Fettalkoholethoxylaten, Polyolfettsäureestern, Alkyloligoglycosiden, Sorbitanestern und Polysorbaten gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man amphotere bzw. zwitterionische Tenside stabilisiert, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Tenside stabilisiert, die einen Feststoffgehalt von 5 bis 85 Gew.-% - bezogen auf die Produkte - aufweisen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inhibitoren N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycerin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)asparaginsäure, Isoserin-N,N-diessigsäure und/oder Nitrilotriessigsäure einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Inhibitoren in Mengen von 10 bis 1500 ppm - bezogen auf den Feststoffgehalt der Produkte - einsetzt.

- 15 -

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tenside auf einen pH-Wert von 7 bis 11 einstellt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C 11 D 3/33, C 11 D 3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C 11 D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH, A5, 624 709 (UNILEVER) 14 August 1981 (14.08.81), claims; page 3, lines 33-43; tables III-VI ---	1-8
A	DE, A1, 3 625 189 (COLGATE-PALMOLIVE) 12 February 1987 (12.02.87), the whole document ---	1,3,5,6
A	US, A, 4 560 492 (JOHN D. CURRY et al.) 24 December 1985 (24.12.1985), column 1, lines 50-55; column 7, lines 54-61; column 8, lines 16-41; examples; claims 1-9 -----	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed.

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 1993 (30.07.93)

Date of mailing of the international search report

7 September 1993 (07.09.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 93/01149

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 11 D 3/33, C 11 D 3/20														
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.⁵</td> <td style="padding: 5px;">C 11 D</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Cl. ⁵	C 11 D								
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole													
Int.Cl. ⁵	C 11 D													
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">CH, A5, 624 709 (UNILEVER) 14 August 1981 (14.08.1981), Ansprüche; Seite 3, Zeilen 33-43; Tabellen III-VI.</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A1, 3 625 189 (COLGATE-PALMOLIVE) 12 Februar 1987 (12.02.1987), ganzes Dokument.</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1, 3, 5, 6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4 560 492 (JOHN D. CURRY et al.) 24 Dezember 1985 (24.12.1985), Spalte 1, Zeilen 50-55; Spalte 7, Zeilen 54-61;</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-6</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	X	CH, A5, 624 709 (UNILEVER) 14 August 1981 (14.08.1981), Ansprüche; Seite 3, Zeilen 33-43; Tabellen III-VI.	1-8	A	DE, A1, 3 625 189 (COLGATE-PALMOLIVE) 12 Februar 1987 (12.02.1987), ganzes Dokument.	1, 3, 5, 6	A	US, A, 4 560 492 (JOHN D. CURRY et al.) 24 Dezember 1985 (24.12.1985), Spalte 1, Zeilen 50-55; Spalte 7, Zeilen 54-61;	1-6
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³												
X	CH, A5, 624 709 (UNILEVER) 14 August 1981 (14.08.1981), Ansprüche; Seite 3, Zeilen 33-43; Tabellen III-VI.	1-8												
A	DE, A1, 3 625 189 (COLGATE-PALMOLIVE) 12 Februar 1987 (12.02.1987), ganzes Dokument.	1, 3, 5, 6												
A	US, A, 4 560 492 (JOHN D. CURRY et al.) 24 Dezember 1985 (24.12.1985), Spalte 1, Zeilen 50-55; Spalte 7, Zeilen 54-61;	1-6												
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>														
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">30 Juli 1993</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">0 7.09.93</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Internationale Recherchenbehörde</td> <td style="padding: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Europäisches Patentamt</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">SEIRAFI e.h.</td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts	30 Juli 1993	0 7.09.93	Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	Europäisches Patentamt	SEIRAFI e.h.				
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts													
30 Juli 1993	0 7.09.93													
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten													
Europäisches Patentamt	SEIRAFI e.h.													

III EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	<p>Spalte 8, Zeilen 16-41; Beispiele; Ansprüche 1-9.</p>	

ANHANG

ANNEX

ANNEXE

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentsmeldung Nr.

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 93/01149 SAE 74531

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche		Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	
CH A	624709	14-08-81	AT A	9237/76	15-09-80
			AT B	362034	27-04-81
			BE A1	849540	17-06-77
			BR A	7608454	13-12-77
			CA A1	1079007	10-06-80
			DE A1	2657043	23-06-77
			DE C2	2657043	16-08-90
			DK A	5718/76	19-06-77
			ES A1	454217	01-03-78
			FI A	763578	19-06-77
			FI B	61714	31-05-82
			FI C	61714	10-09-82
			FR A1	2335593	15-07-77
			FR B1	2335593	09-03-79
			GB A	1565807	23-04-80
			IT A	1108151	02-12-85
			JP A2	52076281	27-06-77
			JP B4	55020520	03-06-80
			NL A	7614001	21-06-77
			NL B	184483	01-03-89
			NL C	184483	01-08-89
			NO A	764273	21-06-77
			NO B	146244	18-05-82
			NO C	146244	25-08-82
			NZ A	182870	20-06-78
			PT A	65982	01-12-76
			SE A	7614253	19-06-77
			SE B	425319	20-09-82
			SE C	425319	30-12-82
			US A	4119557	10-10-78
			ZA A	7607500	26-07-78
DE A1	3625189	12-02-87	US A	4769168	06-09-88
			AT A	2054/86	15-07-93
			AU A1	60738/86	12-02-87
			AU B2	590894	23-11-89
			BE A1	905217	04-02-87
			BR A	8603676	10-03-87
			CA A1	1293903	07-01-92
			CH A	671234	15-08-89
			DK A0	3732/86	05-08-86
			DK A	3732/86	06-02-87
			DK B1	166783	12-07-93
			EG A	18138	30-08-92
			ES AF	2000833	16-03-88
			FR A1	2585721	06-02-87
			GB A1	2178754	18-02-87
			GB B2	2178754	06-09-89
			GR A	862054	06-03-87
			HK A	686/92	18-09-92
			IL A0	79940	31-12-86
			IL A1	79940	05-11-90
			IN A	166259	31-03-90
			IT A0	8648360	05-08-86
			IT A	1214710	18-01-90
			JP A2	62048798	03-03-87
			LU A	86544	06-03-87
			NL A	8601996	02-03-87
			NO A0	863143	04-08-86
			NO A	863143	06-02-87
			NO B	169239	17-02-92
			NO C	169239	27-05-92
			NZ A	216984	28-06-89
PH A	23487	16-08-89			

PT A	83121	01-09-86
PT B	83121	04-01-88
SE A0	8603265	31-07-86
SE A	8603265	06-02-87
SE B	468395	11-01-93
SE C	468395	06-05-93
SB A	725/92	02-10-92
ZW A	150/86	16-09-87
GB A0	8618857	10-09-86
US A	4690771	01-09-87
ZA A	8605635	30-03-88
ZM A	67/86	29-04-88

US A	4560492	24-12-85	CA A1	1278730	08-01-91
			EP A2	181025	14-05-86
			EP A3	181025	13-12-89
			GR A	852652	07-02-86
			JP A2	61166896	28-07-86
